

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-122781

(43)Date of publication of application : 06.05.1994

(51)Int.Cl.

C08J 9/22
C08J 9/18
// C08L 25:06

(21)Application number : 04-301821

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 13.10.1992

(72)Inventor : KOUNO KIKUJI
KAWASE TAKEO
TAKEDA TOSHIMITSU

(54) EXPANDABLE STYRENIC RESIN PARTICLE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To completely fuse expanded particles at their interfaces in the molding step while scarcely leaving behind gaps between the particles to thereby obtain a molded foam having fine uniform cells and a high surface hardness and undergoing no shrinkage by forming a nonexpandable layer on the surface of an expandable styrenic resin particle.

CONSTITUTION: The surface of an expandable styrenic resin particle comprising 100 pts.wt. styrenic resin, 1-20 pts.wt. easily volatile blowing agent, and 0.01-1.0 pt.wt. polyethylene wax is coated with a nonionic surfactant, pref. having an HLB of 7 or higher, in an amt. of 0.01-0.3 pt.wt. based on 100 pts.wt. the particle and dried in a flowing gas pref. at 30-60° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.06.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3311398

[Date of registration] 24.05.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right] 20.12.2004

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-122781

(43)公開日 平成6年(1994)5月6日

(51)Int.Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/22	A	7310-4F		
9/18	C E T	7310-4F		
// C 0 8 L 25:06		9166-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数11(全 5 頁)

(21)出願番号	特願平4-301821
(22)出願日	平成4年(1992)10月13日

(71)出願人	000000941 鐘淵化学工業株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(72)発明者	河野 輝久二 兵庫県高砂市高砂町沖浜町3-4-21
(72)発明者	川瀬 武雄 兵庫県加古川市加古川町備後10-1
(72)発明者	武田 敏光 兵庫県高砂市伊保崎四丁目7-5
(74)代理人	弁理士 伊丹 健次

(54)【発明の名称】 発泡性スチレン系樹脂粒子及びその製造方法

(57)【要約】

【構成】 スチレン系樹脂粒子100重量部に対して易揮発性発泡剤1〜20重量部及びポリエチレンワックス0.01〜1.0重量部を含有してなり、且つその粒子表面層が発泡しない層からなる発泡性スチレン系樹脂粒子。

【効果】 発泡粒子同士が完全に融着し粒子間隙が少なく、発泡セルが均一微細で、表面硬度、強度に優れ、しかも収縮のない発泡成形体を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 スチレン系樹脂粒子100重量部に対して易揮発性発泡剤1～20重量部及びポリエチレンワックス0.01～1.0重量部を含有してなり、且つその粒子表面層が発泡しない層からなる発泡性スチレン系樹脂粒子。

【請求項2】 発泡しない層の厚みが5～100 μ mである請求項1記載の樹脂粒子。

【請求項3】 易揮発性発泡剤が分枝状のC、留分を30～50重量%含有する発泡剤である請求項1又は2記載の樹脂粒子。

【請求項4】 易揮発性発泡剤の分枝状のC、留分がイソブタンである請求項3記載の樹脂粒子。

【請求項5】 ポリエチレンワックスの分子量が700～2000である請求項1～4記載の樹脂粒子。

【請求項6】 スチレン系樹脂粒子100重量部に対して易揮発性発泡剤1～20重量部及びポリエチレンワックス0.01～1.0重量部を含有してなる発泡性スチレン系樹脂粒子の表面を該樹脂粒子100重量部に対して0.01～0.3重量部の非イオン界面活性剤で被膜した後、気流雰囲気中で乾燥処理することを特徴とする発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法。

【請求項7】 易揮発性発泡剤が分枝状のC、留分を30～50重量%含有する発泡剤である請求項6記載の製造方法。

【請求項8】 易揮発性発泡剤の分枝状のC、留分がイソブタンである請求項7記載の製造方法。

【請求項9】 ポリエチレンワックスの分子量が700～2000である請求項6～8記載の製造方法。

【請求項10】 非イオン界面活性剤のHLB値が7以上である請求項6～9記載の製造方法。

【請求項11】 乾燥処理温度が30～60℃である請求項6～10記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、発泡性スチレン系樹脂粒子及びその製造方法に関する。更に詳しくは、発泡成形工程で発泡粒子同士がその境界面で完全に融着し粒子間隙が少なく、発泡セルが均一微細で、表面硬度が高く、しかも収縮のない発泡成形体の製造を可能とする発泡性スチレン系樹脂粒子及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】発泡性スチレン系樹脂粒子は、例えばポリスチレン樹脂粒子に発泡剤、即ち該粒子を僅かに膨潤せしめる易揮発性の脂肪族炭化水素、例えばn-ペンタン等を水性懸濁液中で含浸せしめる、又はブタン、プロパン等の発泡剤をポリスチレン樹脂粒子に対して溶解性を有する少量のトルエン、シクロヘキサン等の溶剤と共に水性懸濁液中で含浸せしめる等の方法により製造される。更に発泡性スチレン系樹脂粒子は、予備発泡工程中

に各粒子がブロッキング（集塊化）を発生しやすいため、一般にブロッキング防止剤として脂肪酸の金属塩、タルク粉末、アミド化合物又はワックス等を塗布することが行なわれる。このようにして製造された発泡性スチレン系樹脂粒子は、発泡成形体を製造するための原料として用いられる。即ち、発泡性スチレン系樹脂粒子を水蒸気等により予備発泡粒子とし、この予備発泡粒子を所望の形状を有する壁面に多数の小孔を穿設した閉鎖型の金型に充填し、小孔より水蒸気等の加熱媒体を噴出せしめて予備発泡粒子をその軟化点以上の温度に加熱して粒子同士を融着せしめ、冷却後に金型内より発泡成形体を取り出す。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記のようにして得られた発泡性スチレン系樹脂の発泡成形体は、一般的に粒子同士が十分に融着せず、成形体表面には粒子間隙が存在するという欠点を有する。粒子間隙が存在すると、成形体の含水量が増加して成形体の断熱性が低下したり、成形体から水漏れを生じたりする。更には、成形体表面の見栄が悪く、破壊強度も低下する。上記欠点を解決する方法が、特開昭62-11740、特開昭63-69843、特開昭63-69844等に開示されている。この技術は、発泡性スチレン系樹脂粒子の表面を特定の非イオン界面活性剤で被覆した後、乾燥処理を施するものである。しかしながら、このような処理を行なった粒子を発泡した場合、往々にしてセルが粗大化し且つ不均一となる問題があり、強度や表面硬度が低下する。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記従来技術の課題を解決することを目的として、鋭意研究を行なった結果、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の第1は、スチレン系樹脂粒子100重量部に対して易揮発性発泡剤1～20重量部及びポリエチレンワックス0.01～1.0重量部を含有してなり、且つその粒子表面層が発泡しない層からなる発泡性スチレン系樹脂粒子を、本発明の第2は、スチレン系樹脂粒子100重量部に対して易揮発性発泡剤1～20重量部及びポリエチレンワックス0.01～1.0重量部を含有してなる発泡性スチレン系樹脂粒子の表面を該樹脂粒子100重量部に対して0.01～0.3重量部の非イオン界面活性剤で被膜した後、気流雰囲気中で乾燥処理することを特徴とする発泡性スチレン系樹脂粒子の製造方法をそれぞれ内容とするものである。

【0005】本発明における発泡性スチレン系樹脂粒子とは、スチレン単独の重合体粒子、又はスチレンとスチレンを50%以上含有する他のビニル単量体との共重合体粒子に常温で液状又は気体状の発泡剤を重合中に含有せしめること、あるいは重合後含浸せしめることによって得られる重合体粒子である。

【0006】本発明においては、発泡性スチレン系樹脂粒子中に造核剤としてポリエチレンワックスが含有されていることが必要である。ポリエチレンワックスを含有しない発泡性スチレン系樹脂粒子あるいは一般的に造核剤として用いられている脂肪酸ビスアミド、脂肪酸金属塩等を含有する発泡性スチレン系樹脂粒子では本発明の効果は得られない。本発明において使用するポリエチレンワックスの分子量は、好ましくは700~2000、より好ましくは850~1500である。分子量が700未満あるいは2000を越えるとセル径が大きくなるとともにセルが均一微細になる効果が低下する。ポリエチレンワックスの使用量は、発泡性スチレン系樹脂粒子100重量部に対して0.01~1.0重量部である。0.01重量部未満ではセル径が大きくなるとともにセルが均一微細になる効果が充分でなく、1.0重量部を越えるとセルが微細化しすぎて成形体表面の粒子境界が熔融状態となり外観が悪くなる。

【0007】本発明における易揮発性発泡剤としては、プロパン、ブタン、ブテン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族鎖式化合物あるいはシクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサン等の脂肪族環式化合物を単独又は2種以上組み合わせて用いることができ、所望する発泡倍率に応じて発泡性スチレン系樹脂粒子100重量部に対して1~20重量部使用する。これらの発泡剤のうち、分枝状C、留分を30~50重量%を含有するものが好適に用いられる。分枝状C、留分はセルを均一微細にする効果が高く、これを上記の量含有する発泡剤を使用すると、驚くべきことに粒子を高倍率に発泡せしめて成形しても収縮の少ない成形体を得られる。ここでいう分枝状C、留分としては、イソブタン、イソブテン、イソブチレンが挙げられ、単独又は2種以上組み合わせて用いられる。分枝状C、留分の含有量が30重量%未満ではセル径が大きくなり、50重量%を越えるとセル径が微細化しすぎて成形体表面の粒子が熔融状態となり外観が悪くなる。

【0008】本発明において、発泡性スチレン系樹脂粒子の表面層を発泡しない層（以下、非発泡層と記す）とする狙いは、粒子を予備発泡粒子としたときの表面層を厚くして耐熱性を高めることにより、成形工程における加熱による予備発泡粒子の表面層の破泡を防止することにある。非発泡層の厚みは5~100 μ mであることが望ましい。非発泡層の厚みが5 μ m未満では、予備発泡粒子の表面層の耐熱性が充分でなく、一方100 μ mを越える厚みの非発泡層を得ようとすると、易揮発性発泡剤の逸散量を多くしなければならないので所望する発泡倍率の成形体は得られ難い。

【0009】このような非発泡層は発泡性スチレン系樹脂粒子の表面層から水分及び発泡剤を逸散させることによって形成することができる。即ち、発泡性スチレン系樹脂粒子の表面を非イオン界面活性剤で被覆した後、気

流雰囲気中で乾燥処理する。本発明において被覆剤として使用される非イオン界面活性剤としては、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等が挙げられ、これらは単独又は2種以上組み合わせて用いられるが、特にHLB (hydrophile-lypophilebalance:親水性親油性バランス) 値が7以上のものは、水に溶解あるいは分散させて使用することができるので好ましい。該被覆剤は、発泡性スチレン系樹脂粒子100重量部に対して0.01~0.3重量部が使用される。0.01重量部未満では成形体表面を平滑にする効果が充分でなく、0.3重量部を越えると成形体粒子境界が熔融状態となり外観が悪くなる。該被覆剤は、水溶液又は水に分散した状態で発泡性スチレン系樹脂粒子の表面にブレンダー等により被覆される。

【0010】本発明における乾燥処理とは、所定温度の気流中で所定時間乾燥することである。好ましい一例を示せば、温度30~60 $^{\circ}$ C、風速0.02~1.0m/secの気流中で5~60分乾燥する。気流温度が30 $^{\circ}$ C未満では、発泡剤の逸散が充分でなく非発泡層の厚みを5 μ m以上にすることは困難であり、60 $^{\circ}$ Cを越えると発泡剤の逸散が過度になり易い。また風速が0.02m/sec未満では充分に通風させることが困難で水分、発泡剤の逸散が不均一となり易く、1.0m/secを越えると粒子が飛散し易くなる。更に処理時間が5分未満では水分、発泡剤の逸散が不充分となる傾向があり、60分を越えると発泡剤の逸散が過度になり易い。

【0011】

【実施例】以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらにより何ら制限されるものではない。

実施例1

攪拌機、温度検知管を具備した耐圧反応機中にスチレン単量体100重量部、水110重量部、燐酸カルシウム0.15重量部、ドデシルベンジルスルホン酸ソーダ0.005重量部、ベンゾイルパーオキサイド0.25重量部、第3ジブチルパーベンゾエート0.1重量部及びポリエチレンワックス（分子量1000）0.1重量部を仕込み、攪拌しながら反応機内の圧力が0.5kg/cm²Gに達するまで窒素を導入した後、90 $^{\circ}$ Cに昇温し5時間重合を行なった。次いで、イソブタン45重量%とノルマンブタン55重量%からなる混合発泡剤8.5重量部及びシクロヘキサン1.8重量部を添加して105 $^{\circ}$ Cに昇温した後、6時間発泡剤の含浸を行なった。これを室温まで冷却して真球状の発泡性スチレン樹脂粒子を得た。この発泡性スチレン系樹脂粒子100重量部を容器にとり、ポリオキシエチレンオレイルエーテル（HLB値15.4）の5重量%水溶液1重量部を添加し攪拌

しながら均一に粒子表面を被覆した。この樹脂粒子から気流乾燥機を用いて水分を除き、次いで粒子を箱型通気乾燥機に入れて40℃で20分間乾燥した。該樹脂粒子を篩い分けして14~20メッシュの粒子を得、次いでこれにステアリン酸亜鉛0.09重量部を添加し、リボンブレンダーで攪拌した後取り出した。得られた発泡性スチレン樹脂粒子を回分式発泡機を用いて蒸気で加熱し、見掛け体積で約60倍の予備発泡粒子を得た。この予備発泡粒子を大気中で24時間養成した後、パールスター90自動成形機（東洋機械金属株式会社製）でキャピティ寸法300mm/m×450mm/m×20mm/mの金型を用いて成形した。

【0012】得られた発泡成形体のセル状態、表面状態、表面硬度及び破壊強度を表1に示す。なお、非発泡層の厚みは電子顕微鏡写真から測定した。セル状態は成形体の内部から切り出した面のセル状態を観察したもので、◎、○、△、×の順に均一微細セルから不均一粗大セルであることを意味する。表面状態は、表面の平滑性及び粒子間隙状態を示すもので、◎は優秀、○は良好、△はやや不良を意味する。表面硬度は、スプリング式硬さ試験機CS（高分子計器株式会社製）にて成形体表面の硬度を測定した値である。破壊強度は、強度測定機SENSTAR（東京計器株式会社製）にて成形体の底版の破壊強度を測定した値である。

【0013】実施例2
ポリエチレンワックスとして分子量655のポリエチレンワックスを用いた以外は実施例1と同一方法で実施した。結果を表1に示す。

【0014】実施例3
ポリエチレンワックスとして分子量2000のポリエチレンワックスを用いた以外は実施例1と同一方法で実施した。結果を表1に示す。

【0015】実施例4

箱型乾燥機での処理時間を5分間とした以外は実施例1と同一方法で実施した。結果を表1に示す。

【0016】実施例5

ポリオキシエチレンオイルエーテルの5重量%水溶液の添加量を0.2重量部とした以外は実施例1と同一方法で実施した。結果を表1に示す。

【0017】実施例6

箱型乾燥機の温度55℃、乾燥時間を5分間とした以外は実施例1と同一方法で実施した。結果を表1に示す。

【0018】実施例7

発泡剤としてイソブタン20重量%とノルマルブタン80重量%からなる混合発泡剤を用いた以外は実施例1と同一方法で実施した。結果を表1に示す。

【0019】実施例8

非イオン界面活性剤としてポリオキシエチレンオレイルエーテルに代えてポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル（HLB値5.7）5重量%水溶液1.0重量部を用いた以外は実施例1と同一方法で実施した。結果を表1に示す。

【0020】実施例9

ポリエチレンワックスとの添加量0.02重量部とした以外は実施例1と同一方法で実施した。結果を表1に示す。

【0021】比較例1

ポリエチレンワックスを用いなかった以外は実施例1と同一方法で実施した。結果を表1に示す。

【0022】比較例2

ポリエチレンワックスに代えてエチレンビスステアリルアミド0.1重量部を用いた以外は実施例1と同一方法で実施した。結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

	造核剤 種類	発泡剤		被覆剤			乾燥処理条件		非発泡層 の厚み μm	セル 状態	発泡成形体		
		添加量 重量部	種類*	添加量 重量部	非イオン 界面活性剤	添加量 重量部	HLB 値	温度 ℃	時間 分		表面 状態	表面 硬度	破壊 強度
実施例1	約エポックサ 分子重1000	0.1	イブタ 45重量%	8.5	5重量%約イブ タノエポキシエー テル	1.0	15.4	40	20	50	◎	45	35
実施例2	約エポックサ 分子重655	"	"	"	"	"	"	"	"	30	◎	42	35
実施例3	約エポックサ 分子重2000	"	"	"	"	"	"	"	"	35	○	42	33
実施例4	約エポックサ 分子重1000	"	"	"	"	"	"	"	5	45	◎	42	33
実施例5	"	"	"	"	"	0.2	"	"	20	45	◎	42	33
実施例6	"	"	"	"	"	1.0	"	55	5	40	◎	45	35
実施例7	"	"	イブタ 20重量%	"	"	"	"	40	20	20	○	42	32
実施例8	"	"	イブタ 45重量%	"	5重量%約イブ タノエポキシエー テル	"	5.7	"	"	20	○	40	30
実施例9	"	0.02	"	"	5重量%約イブ タノエポキシエー テル	"	15.4	"	"	10	△ ○	40	32
比較例1	——	—	"	"	"	"	"	"	"	約1	×	35	28
比較例2	エポキシ3771 07ミド	0.1	"	"	"	"	"	"	"	約1	△	39	30

* 残部はノルマンブタン

【0024】

【発明の効果】本発明の発泡性スチレン系樹脂粒子は、
発泡粒子のセルが均一微細であり、粒子同士が完全に融
着し粒子間隙がなく、表面硬度、強度に優れ、しかも収

縮のない成形体を提供することができる。本発明により
何故このような優れた成形体得られるかという点につ
いては、必ずしも明らかでないが、発泡粒子の表面層の
強度が向上することに因るものと考えられる。